

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C11D 17/00, 3/37, 3/22		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/66701 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. November 2000 (09.11.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03662		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CN, CZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, ZA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 22. April 2000 (22.04.00)			
(30) Prioritätsdaten: 199 20 118.8 3. Mai 1999 (03.05.99) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).			
(72) Erfinder: GASSENMEIER, Thomas, Otto; Mannheimer Weg 16, D-40229 Düsseldorf (DE). BLASEY, Gerhard; Fürstenberger Strasse 21, D-40599 Düsseldorf (DE). SEMRAU, Markus; Ilooweg 7, D-24644 Timmaspe (DE). SCHAMBIL, Fred; Niederstrasse 96, D-40789 Monheim (DE). SCHMIEDEL, Peter; Hassels-Strasse 62, D-40599 Düsseldorf (DE).			

(54) Title: COATED SHAPED BODIES OF A DETERGENT AND CLEANSING-AGENT

(54) Bezeichnung: WASCH- UND REINIGUNGSMITTELFORMKÖRPER MIT BESCHICHTUNG

(57) Abstract

The invention relates to coated shaped bodies of a detergent and cleansing agent which have advantageous properties, such as a high degree of stability without impairing short disintegration times and a high degree of resistance to impact and abrasive stress. Said shaped bodies are obtained using lower quantities of coating agents, whereby a maximum 1 % by weight, or preferably significantly less of the total shaped body consists of the coating material. Selected water-soluble polymers which can also be mixed with other polymers are suitable for use as the coating materials.

(57) Zusammenfassung

Beschichtete Wasch- und Reinigungsmittelformkörper mit vorteilhaften Eigenschaften wie hohen Härten ohne Beeinträchtigung kurzer Zerfallszeiten und hoher Resistenz gegenüber Fall- und Reibebelastungen werden mit geringeren Mengen an Beschichtungsagentien erreicht, wobei maximal 1 Gew.-%, vorzugsweise deutlich weniger, des gesamten Formkörpers vom Beschichtungsmaterial ausgemacht werden. Als Beschichtungsmaterialien eignen sich ausgewählte wasserlösliche Polymere, die auch in Mischung mit anderen Polymeren eingesetzt werden können.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss de
PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Leitland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

„Wasch- und Reinigungsmittelformkörper mit Beschichtung“

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der kompakten Formkörper, die wasch- und reinigungsaktive Eigenschaften aufweisen. Solche Wasch- und Reinigungsmittelformkörper umfassen beispielsweise Waschmittelformkörper für das Waschen von Textilien, Reinigungsmittelformkörper für das maschinelle Geschirrspülen oder die Reinigung harter Oberflächen, Bleichmittelformkörper zum Einsatz in Wasch- oder Geschirrspülmaschinen, Wasserenthärtungsformkörper oder Fleckensalztabletten. Insbesondere betrifft die Erfindung Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die zum Waschen von Textilien in einer Haushaltswaschmaschine eingesetzt und kurz als Waschmittabletten bezeichnet werden.

Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind im Stand der Technik breit beschrieben und erfreuen sich beim Verbraucher wegen der einfachen Dosierung zunehmender Beliebtheit. Tabletierte Wasch- und Reinigungsmittel haben gegenüber pulverförmigen eine Reihe von Vorteilen: Sie sind einfacher zu dosieren und zu handhaben und haben aufgrund ihrer kompakten Struktur Vorteile bei der Lagerung und beim Transport. Auch in der Patentliteratur sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper folglich umfassend beschrieben. Ein Problem, das bei der Anwendung von wasch- und reinigungsaktiven Formkörpern immer wieder auftritt, ist die zu geringe Zerfalls- und Lösegeschwindigkeit der Formkörper unter Anwendungsbedingungen. Da hinreichend stabile, d.h. Form- und bruchbeständige Formkörper nur durch verhältnismäßig hohe Preßdrucke hergestellt werden können, kommt es zu einer starken Verdichtung der Formkörperbestandteile und zu einer daraus folgenden verzögerten Desintegration des Formkörpers in der wäßrigen Flotte und damit zu einer zu langsam Freisetzung der Aktivsubstanzen im Wasch- bzw. Reinigungsvorgang. Die verzögerte Desintegration der Formkörper hat weiterhin den Nachteil, daß sich übliche Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nicht über die Einspülkammer von Haushaltswaschmaschinen einspülen lassen, da die Tabletten nicht in hinreichend schneller Zeit in Sekundärpartikel zerfallen, die klein genug sind, um aus

Einspülkammer in die Waschtrommel eingespült zu werden. Ein weiteres Problem, das insbesondere bei Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern auftritt, ist die Friabilität der Formkörper bzw. deren oftmals unzureichende Stabilität gegen Abrieb. So können zwar hinreichend bruchstabile, d.h. harte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper hergestellt werden, oft sind diese aber den Belastungen bei Verpackung, Transport und Handhabung, d.h. Fall- und Reibebeanspruchungen, nicht ausreichend gewachsen, so daß Kantenbruch- und Abrieberscheinungen das Erscheinungsbild des Formkörpers beeinträchtigen oder gar zu einer völligen Zerstörung der Formkörperstruktur führen.

Zur Überwindung der Dichotomie zwischen Härte, d.h. Transport- und Handhabungsstabilität, und leichtem Zerfall der Formkörper sind im Stand der Technik viele Lösungsansätze entwickelt worden. Ein insbesondere aus der Pharmazie bekannter und auf das Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ausgedehnter Ansatz ist die Inkorporation bestimmter Desintegrationshilfsmittel, die den Zutritt von Wasser erleichtern oder bei Zutritt von Wasser quellen bzw. gasentwickelnd oder in anderer Form desintegrierend wirken. Andere Lösungsvorschläge aus der Patentliteratur beschreiben die Verpressung von Vorgemischen bestimmter Teilchengrößen, die Trennung einzelner Inhaltsstoffe von bestimmten anderen Inhaltsstoffen sowie die Beschichtung einzelner Inhaltsstoffe oder des gesamten Formkörpers mit Bindemitteln.

Die Beschichtung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, die auch im deutschen Sprachgebrauch zunehmend als „coating“ bezeichnet wird, ist Gegenstand einiger Patentanmeldungen.

So beschreiben die europäischen Patentanmeldungen EP 846 754, EP 846 755 und EP 846 756 (Procter & Gamble) beschichtete Waschmittabletten, die einen „Kern“ aus verdichtetem, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel sowie ein „coating“ umfassen, wobei als Beschichtungsmaterialien Dicarbonsäuren, insbesondere Adipinsäure eingesetzt werden, die gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe wie beispielsweise Desintegrationshilfsmittel, enthalten.

Beschichtete Waschmitteltabletten sind auch Gegenstand der europäischen Patentanmeldung EP 716 144 (Unilever). Nach den Angaben in dieser Schrift läßt sich die Härte der Tabletten durch ein „coating“ verstärken, ohne daß die Zerfalls- und Lösezeiten beeinträchtigt werden. Als Beschichtungsagentien werden filmbildende Substanzen, insbesondere Copolymeren von Acrylsäure und Maleinsäure oder Zucker genannt.

Allen genannten Schriften sind nur wenig Angaben zum Aufbringen der Beschichtung zu entnehmen. Angaben zur Dicke der Coatingschicht fehlen ebenfalls.

Während nach der Lehre der erstgenannten Schriften weit über 5 Gew.-% des Gesamtgewichts der beschichteten Tablette aus Beschichtungsmaterial bestehen, sind es nach der Lehre der letztgenannten Schrift immer noch mindestens 1 Gew.-%. Zusätzlich benötigen auch die Lösungsansätze aus dem Stand der Technik eine Einzelverpackung der Formkörper. Hierbei müssen die Formkörper als einzelner Formkörper oder als Dosiereinheit, die beispielsweise aus zwei Formkörpern bestehen kann, in Folie verpackt werden, damit die Tabletten während der Lagerung ihre Eigenschaften weder hinsichtlich der hohen Härte noch hinsichtlich schneller Zerfallszeiten verlieren. Erst nach dieser Umverpackung einzelner Formkörper kann das gesamte Paket, das an den Handel ausgeliefert wird, gepackt werden.

Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, beschichtete Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bereitzustellen, bei denen die vorteilhaften Eigenschaften der höheren Härten ohne Beeinträchtigung der kurzen Zerfallszeiten mit geringeren Mengen an Beschichtungsagentien erreicht werden, wobei maximal 1Gew.-%, vorzugsweise deutlich weniger, des gesamten Formkörpers vom Beschichtungsmaterial ausgemacht werden sollten. Insbesondere sollte die Resistenz der Formkörper gegenüber Fall- und Reibebelastungen gegenüber den bekannten Formkörpern trotz deutlich verringerten Einsatzes von Beschichtungsmaterialien weiter verbessert werden. Im Idealfall sollten die beschichteten Formkörper mit minimiertem Verpackungsaufwand, d.h. mit einer kostengünstigeren Einzelverpackung oder sogar ganz ohne Einzelverpackung an den Handel ausgeliefert werden können, ohne daß die Lagerstabilität der Formkörper hierunter leidet. Ein leicht durchzuführendes und universell anwendbares Verfahren zur Herstellung

solcher beschichteter Formkörper bereitzustellen, war eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung.

Es wurde nun gefunden, daß sich bestimmte wasserlösliche Polymere auch in äußerst geringen Mengen zur Beschichtung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern eignen und diesen vorteilhafte Eigenschaften verleihen.

Gegenstand der Erfindung sind daher Wasch- und Reinigungsmittelformkörper aus verdichtetem teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend Gerüststoff(e), Tensid(e) sowie gegebenenfalls weitere Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile, die mit einem Polymer oder Polymergemisch beschichtet sind, wobei das Polymer bzw. mindestens 50 Gew.-% des Polymergemischs ausgewählt ist aus

a) wasserlöslichen nichtionischen Polymeren aus der Gruppe der

- a1) Polyvinylpyrrolidone,
- a2) Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere,
- a3) Celluloseether

b) wasserlöslichen amphoteren Polymeren aus der Gruppe der

- b1) Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere
- b2) Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere
- b3) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere
- b4) Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure -Copolymere
- b5) Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure
Copolymere
- b6) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-
Copolymere
- b7) Alkylacrylamid/Alkymethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmeth-
acrylat-Copolymere
- b8) Copolymere aus

- b8i) ungesättigten Carbonsäuren
- b8ii) kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren
- b8iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

c) wasserlöslichen zwitterionischen Polymeren aus der Gruppe der

- c1) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
- c2) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
- c3) Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere

d) wasserlöslichen anionischen Polymeren aus der Gruppe der

- d1) Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere
- d2) Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere
- d3) Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.Butylacrylamid-Terpolymere
- d4) Pfropfpolymere aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polykalkylenglycolen
- d5) gepfropften und vernetzten Copolymere aus der Copolymerisation von
 - d5i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
 - d5ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
 - d5iii) von Polyethylenglycol und
 - d5iv) einem Vernetzter
- d6) durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltenen Copolymere:
 - d6i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
 - d6ii) ungesättigte Carbonsäuren,

- d6iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe d6ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C₈₋₁₈-Alkohols
 - d7) Terpolymere aus Crotonsäure, Vinylacetat und einem Allyl- oder Methallylester
 - d8) Tetra- und Pentapolymere aus
 - d8i) Crotonsäure oder Allyloxyessigsäure
 - d8ii) Vinylacetat oder Vinylpropionat
 - d8iii) verzweigten Allyl- oder Methallylestern
 - d8iv) Vinylethern, Vinylestern oder geradkettigen Allyl- oder Methallylestern
 - d9) Crotonsäure-Copolymere mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Ethylen, Vinylbenzol, Vinylmethylether, Acrylamid und deren wasserlöslicher Salze
 - d10) Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylestern einer gesättigten aliphatischen in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure
- e) wasserlöslichen kationischen Polymeren aus der Gruppe der
- e1) quaternierten Cellulose-Derivate
 - e2) Polysiloxane mit quaternären Gruppen
 - e3) kationischen Guar-Derivate
 - e4) polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymeren mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure
 - e5) Copolymeren des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats
 - e6) Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliniumchlorid-Copolymeren
 - e7) quaternierter Polyvinylalkohol
 - e8) unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegeben Polymere.

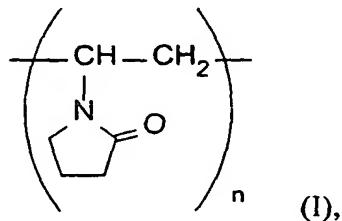
Wasserlösliche Polymere im Sinne der Erfindung sind solche Polymere, die bei Raumtemperatur in Wasser zu mehr als 2,5 Gew.-% löslich sind.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind mit einem Polymer oder Polymergemisch beschichtet, wobei das Polymer (und dementsprechend die gesamte Beschichtung) bzw. mindestens 50 Gew.-% des Polymergemischs (und damit mindestens 50% der Beschichtung) aus bestimmten Polymeren ausgewählt ist. Dabei besteht die Beschichtung ganz oder zu mindestens 50% ihres Gewichts aus wasserlöslichen Polymeren aus der Gruppe der nichtionischen, amphoteren, zwitterionischen, anionischen und/oder kationischen Polymere. Diese Polymere werden nachfolgend näher beschrieben.

Erfindungsgemäß bevorzugte wasserlösliche Polymere sind nichtionisch. Geeignete nichtionogene Polymere sind beispielsweise:

- Polyvinylpyrrolidone, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Polyvinylpyrrolidone sind bevorzugte nichtionische Polymere im Rahmen der Erfindung.

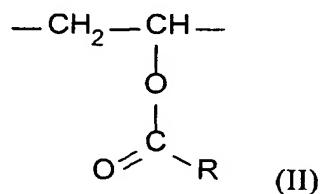
Polyvinylpyrrolidone [Poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone)], Kurzzeichen PVP, sind Polymere der allg. Formel (I)



die durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon nach Verfahren der Lösungs- oder Suspensionspolymerisation unter Einsatz von Radikalbildnern (Peroxide, Azo-Verbindungen) als Initiatoren hergestellt werden. Die ionische Polymerisation des Monomeren liefert nur Produkte mit niedrigen Molmassen. Handelsübliche Polyvinylpyrrolidone haben Molmassen im Bereich von ca. 2500–750000 g/mol, die über die Angabe der K-Werte charakterisiert werden und – K-Wert-abhängig – Glasübergangstemperaturen von 130–175° besitzen. Sie werden als weiße, hygrokopische Pulver oder als wässrige Lösungen angeboten. Polyvinylpyrrolidone

sind gut löslich in Wasser und einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln (Alkohole, Ketone, Eisessig, Chlorkohlenwasserstoffe, Phenole u.a.).

- Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere, wie sie beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Luviskol® VA 64 und Luviskol® VA 73, jeweils Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, sind besonders bevorzugte nichtionische Polymere.
Die Vinylester-Polymeren sind aus Vinylestern zugängliche Polymeren mit der Gruppierung der Formel (II)

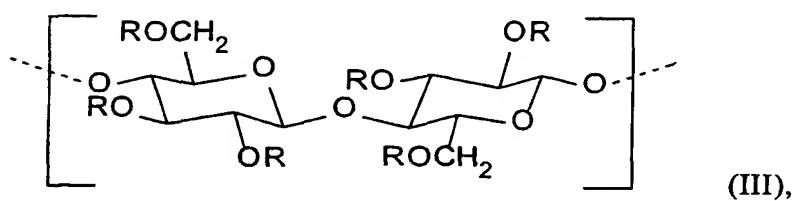


als charakteristischem Grundbaustein der Makromoleküle. Von diesen haben die Vinylacetat-Polymeren ($\text{R} = \text{CH}_3$) mit Polyvinylacetaten als mit Abstand wichtigsten Vertretern die größte technische Bedeutung.

Die Polymerisation der Vinylester erfolgt radikalisch nach unterschiedlichen Verfahren (Lösungspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Substanzpolymerisation.). Copolymeren von Vinylacetat mit Vinylpyrrolidon enthalten Monomereinheiten der Formeln (I) und (II)

- Celluloseether, wie Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, wie sie beispielsweise unter den Warenzeichen Culminal® und Benecel® (AQUALON) vertrieben werden.

Celluloseether lassen sich durch die allgemeine Formel (III) beschreiben,



in R für H oder einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Aryl- oder Alkylarylrest steht. In bevorzugten Produkten steht mindestens ein R in Formel (III) für -CH₂CH₂CH₂-OH oder -CH₂CH₂-OH. Celluloseether werden technisch durch Veretherung von Alkalicellulose (z.B. mit Ethylenoxid) hergestellt. Celluloseether werden charakterisiert über den durchschnittlichen Substitutionsgrad DS bzw. den molaren Substitutionsgrad MS, die angeben, wieviele Hydroxy-Gruppen einer Anhydroglucose-Einheit der Cellulose mit dem Veretherungsreagens reagiert haben bzw. wieviel mol des Veretherungsreagens im Durchschnitt an eine Anhydroglucose-Einheit angelagert wurden. Hydroxyethylcellulosen sind ab einem DS von ca. 0,6 bzw. einem MS von ca. 1 wasserlöslich. Handelsübliche Hydroxyethyl- bzw. Hydroxypropylcellulosen haben Substitutionsgrade im Bereich von 0,85–1,35 (DS) bzw. 1,5–3 (MS). Hydroxyethyl- und -propylcellulosen werden als gelblich-weiße, geruch- und geschmacklose Pulver in stark unterschiedlichen Polymerisationsgraden vermarktet. Hydroxyethyl- und -propylcellulosen sind in kaltem und heißem Wasser sowie in einigen (wasserhaltigen) organischen Lösungsmitteln löslich, in den meisten (wasserfreien) organischen Lösungsmitteln dagegen unlöslich; ihre wässrigen Lösungen sind relativ unempfindlich gegenüber Änderungen des pH-Werts oder Elektrolyt-Zusatz.

Weitere erfindungsgemäß geeignete Polymere sind wasserlösliche Amphopolymere. Unter dem Oberbegriff Amphi-Polymer sind amphotere Polymere, d.h. Polymere, die im Molekül sowohl freie Aminogruppen als auch freie -COOH- oder SO₃H-Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind, zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und -COO⁻ oder -SO₃⁻-Gruppen enthalten, und solche Polymere zusammengefaßt, die -COOH- oder SO₃H-Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten. Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer® erhältliche Acrylharz, das ein Copolymer aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern darstellt. Ebenfalls bevorzugte Amphopolymere setzen sich aus ungesättigten Carbonsäuren (z.B. Acryl- und Methacrylsäure), kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren (z.B. Acrylamidopropyl-trimethyl-ammoniumchlorid) und gegebenenfalls

weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren zusammen, wie beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift 39 29 973 und dem dort zitierten Stand der Technik zu entnehmen sind. Terpolymere von Acrylsäure, Methylacrylat und Methacrylamidopropyltrimoniumchlorid, wie sie unter der Bezeichnung Merquat® 2001 N im Handel erhältlich sind, sind erfindungsgemäß besonders bevorzugte Ampho-Polymer. Weitere geeignete amphotere Polymer sind beispielsweise die unter den Bezeichnungen Amphomer® und Amphomer® LV-71 (DELFT NATIONAL) erhältlichen Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere.

Geeignete zwitterionische Polymer sind beispielsweise die in den deutschen Patentanmeldungen DE 39 29 973, DE 21 50 557, DE 28 17 369 und DE 37 08 451 offenbarten Polymerisate. Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylsäure- bzw. -Methacrylsäure-Copolymerisate und deren Alkali- und Ammoniumsalze sind bevorzugte zwitterionische Polymer. Weiterhin geeignete zwitterionische Polymer sind Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung Amersette® (AMERCHOL) im Handel erhältlich sind.

Erfindungsgemäß geeignete anionische Polymer sind u. a.:

- Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Resyn® (NATIONAL STARCH), Luviset® (BASF) und Gafset® (GAF) im Handel sind.

Diese Polymer weisen neben Monomereinheiten der vorstehend genannten Formel (II) auch Monomereinheiten der allgemeinen Formel (IV) auf:



- Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, erhältlich beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviflex® (BASF). Ein bevorzugtes Polymer ist das unter der Bezeichnung Luviflex® VBM-35 (BASF) erhältliche Vinylpyrrolidon/Acrylat-Terpolymere.

- Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.Butylacrylamid-Terpolymere, die beispielsweise unter der Bezeichnung Ultrahold® strong (BASF) vertrieben werden.
- Pftropfpolymeren aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polykalkylenglycolen

Solche gepfropften Polymere von Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch mit anderen copolymerisierbaren Verbindungen auf Polyalkylenglycolen werden durch Polymerisation in der Hitze in homogener Phase dadurch erhalten, daß man die Polyalkylenglycole in die Monomeren der Vinylester, Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, in Gegenwart von Radikalbildner einröhrt.

Als geeignete Vinylester haben sich beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylbenzoat und als Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure diejenigen, die mit aliphatischen Alkoholen mit niedrigem Molekulargewicht, also insbesondere Ethanol, Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-Propanol, 2-Methyl-2-Propanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 2,2-Dimethyl-1-Propanol, 3-Methyl-1-butanol; 3-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-1-Butanol, 1-Hexanol, erhältlich sind, bewährt.

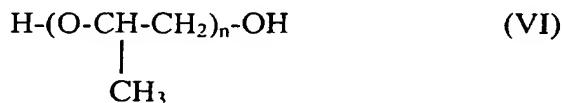
Als Polyalkylenglycole kommen insbesondere Polyethylenglycole und Polypropylenglycole in Betracht. Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel V



genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Ethylenglycol) und mehreren tausend annehmen kann. Für Polyethylenglycole existieren verschiedene Nomenklaturen, die zu Verwirrungen führen können. Technisch gebräuchlich ist die Angabe des mittleren relativen Molgewichts im Anschluß an die Angabe „PEG“, so daß „PEG 200“ ein Polyethylenglycol mit einer relativen Molmasse von ca. 190 bis ca. 210 charakterisiert. Für kosmetische Inhaltsstoffe wird eine andere Nomenklatur verwendet, in der das Kurzzeichen PEG mit einem Bindestrich versehen wird und direkt an den Bindestrich eine Zahl folgt, die der Zahl n in der oben genannten Formel V entspricht. Nach dieser Nomenklatur (sogenannte INCI-Nomenklatur, CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The

Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997) sind beispielsweise PEG-4, PEG-6, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14 und PEG-16 einsetzbar. Kommerziell erhältlich sind Polyethylenglycole beispielsweise unter den Handelsnamen Carbowax® PEG 200 (Union Carbide), Emkapol® 200 (ICI Americas), Lipoxol® 200 MED (HÜLS America), Polyglycol® E-200 (Dow Chemical), Alkapol® PEG 300 (Rhone-Poulenc), Lutrol® E300 (BASF) sowie den entsprechenden Handelsnamen mit höheren Zahlen.

Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel VI



genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Propylenglycol) und mehreren tausend annehmen kann. Technisch bedeutsam sind hier insbesondere Di-, Tri- und Tetrapropylenglycol, d.h. die Vertreter mit n=2, 3 und 4 in Formel VI.

Insbesondere können die auf Polyethylenglycole gepropften Vinylacetatcopolymeren und die auf Polyethylenglycole gepropften Polymeren von Vinylacetat und Crotonsäure eingesetzt werden.

- gepropfte und vernetzte Copolymeren aus der Copolymerisation von
 - i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
 - ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
 - iii) von Polyethylenglycol und
 - iv) einem Vernetzter

Das verwendete Polyethylenglycol weist ein Molekulargewicht zwischen 200 und mehreren Millionen, vorzugsweise zwischen 300 und 30.000, auf.

Die nicht-ionischen Monomeren können von sehr unterschiedlichem Typ sein und unter diesen sind folgende bevorzugt: Vinylacetat, Vinylstearat, Vinylaurat, Vinylpropionat, Allylstearat, Allylaurat, Diethylmaleat, Allylacetat, Methylmethacrylat, Cetylvinylether, Stearylvinylether und 1-Hexen.

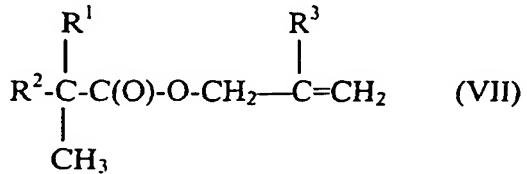
Die nicht-ionischen Monomeren können gleichermaßen von sehr unterschiedlichen Typen sein, wobei unter diesen besonders bevorzugt Crotonsäure, Allyloxyessigsäure,

Vinylessigsäure, Maleinsäure, Acrylsäure und Methacrylsäure in den Pfropfpolameren enthalten sind.

Als Vernetzer werden vorzugsweise Ethylenglycoldimethacrylat, Diallylphthalat, ortho-, meta- und para-Divinylbenzol, Tetraallyloxyethan und Polyallylsaccharosen mit 2 bis 5 Allylgruppen pro Molekül Saccharin.

Die vorstehend beschriebenen gepfropften und vernetzten Copolymeren werden vorzugsweise gebildet aus:

- i) 5 bis 85 Gew.-% mindesten einer Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
- ii) 3 bis 80 Gew.-% mindestens eines Monomeren vom ionischen Typ,
- iii) 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Polyethylenglycol und
- iv) 0,1 bis 8 Gew.-% eines Vernetzers, wobei der Prozentsatz des Vernetzers durch das Verhältnis der Gesamtgewichte von i), ii) und iii) ausgebildet ist.
- durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltene Copolymeren:
 - i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
 - ii) ungesättigte Carbonsäuren,
 - iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C₈₋₁₈-Alkohols
- Unter kurzketigen Carbonsäuren bzw. Alkoholen sind dabei solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen zu verstehen, wobei die Kohlenstoffketten dieser Verbindungen gegebenenfalls durch zweibindige Heterogruppen wie -O-, -NH-, -S- unterbrochen sein können.
- Terpolymere aus Crotonsäure, Vinylacetat und einem Allyl- oder Methallylester
Diese Terpolymere enthalten Monomereinheiten der allgemeinen Formeln (II) und (IV) (siehe oben) sowie Monomereinheiten aus einem oder mehreren Allyl- oder Methallyestern der Formel VII:



worin R³ für -H oder -CH₃, R² für -CH₃ oder -CH(CH₃)₂ und R¹ für -CH₃ oder einen gesättigten geradkettigen oder verzweigten C₁₋₆-Alkylrest steht und die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R¹ und R² vorzugsweise 7, 6, 5, 4, 3 oder 2 ist.

Die vorstehend genannten Terpolymeren resultieren vorzugsweise aus der Copolymerisation von 7 bis 12 Gew.-% Crotonsäure, 65 bis 86 Gew.-%, vorzugsweise 71 bis 83 Gew.-% Vinylacetat und 8 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 17 Gew.-% Allyl- oder Methallylestern der Formel VII.

- Tetra- und Pentapolymere aus
 - i) Crotonsäure oder Allyloxyessigsäure
 - ii) Vinylacetat oder Vinylpropionat
 - iii) verzweigten Allyl- oder Methallylestern
 - iv) Vinylethern, Vinylestern oder geradkettigen Allyl- oder Methallylestern
- Crotonsäure-Copolymere mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Ethylen, Vinylbenzol, Vinylmethylether, Acrylamid und deren wasserlöslicher Salze
- Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylestern einer gesättigten aliphatischen in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure.

Weitere, bevorzugt als Bestandteil der Beschichtung einsetzbare Polymere sind kationische Polymere. Unter den kationischen Polymeren sind dabei die permanent kationischen Polymere bevorzugt. Als „permanent kationisch“ werden erfundungsgemäß solche Polymeren bezeichnet, die unabhängig vom pH-Wert der Mittels (also sowohl der Beschichtung als auch des Formkörpers) eine kationische Gruppe aufweisen. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten.

Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat[®] und Polymer JR[®] im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat[®] H 100, Celquat[®] L 200 und Polymer JR[®] 400 sind bevorzugte quaternierte Cellulose-Derivate.
- Polysiloxane mit quaternären Gruppen, wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning[®] 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-

modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80),

- Kationische Guar-Derivate, wie insbesondere die unter den Handelsnamen Cosmedia® Guar und Jaguar® vertiebenen Produkte,
- Polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat®100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat®550 (Dimethyl-diallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere.
- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylamino-acrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminomethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat®734 und Gafquat®755 im Handel erhältlich.
- Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliniumchlorid-Copolymere, wie sie unter der Bezeichnung Luviquat® angeboten werden.
- quaternierter Polyvinylalkohol

sowie die unter den Bezeichnungen

- Polyquaternium 2,
- Polyquaternium 17,
- Polyquaternium 18 und
- Polyquaternium 27

bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette. Die genannten Polymere sind dabei nach der sogenannten INCI-Nomenklatur bezeichnet, wobei sich detaillierte Angaben im CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997, finden, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Erfnungsgemäß bevorzugte kationische Polymere sind quaternisierte Cellulose-Derivate sowie polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere. Kationische

Cellulose-Derivate, insbesondere das Handelsprodukt Polymer®JR 400, sind ganz besonders bevorzugte kationische Polymere.

Die erfindungsgemäß beschichteten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weisen auch bei geringen Mengen an Beschichtungsmaterial bereits deutlich verbesserte Eigenschaften auf. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, daß die Menge an Beschichtungsmaterial weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,25 Gew.-% des Gesamtgewichts des beschichteten Formkörpers ausmacht. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen das Gewichtsverhältnis von unbeschichtetem Formkörper zu Beschichtung größer als 100 zu 1, vorzugsweise größer als 250 zu 1 und insbesondere größer als 500 zu 1 ist, sind daher bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

Durch die geringen Mengen, in denen die vorstehend genannten Polymere bereits eine hoch belastbare und vorteilhafte Beschichtung der vorher verpreßten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bewirken, lassen sich Beschichtungsdicken realisieren, die im Vergleich zu den Abmessungen der Formkörper klein sind. In bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern beträgt die Dicke der Beschichtung auf dem Formkörper 0,1 bis 150 µm, vorzugsweise 0,5 bis 100 µm und insbesondere 5 bis 50 µm.

Um die Beschichtung noch resistenter gegen mechanische Beanspruchung zu machen, können Polyurethane in die Beschichtung eingearbeitet werden. Diese verleihen der Beschichtung Elastizität und Stabilität und können nach der vorstehend angegebenen Menge an wasserlöslichen Polymeren bis zu 50 Gew.-% der Beschichtung ausmachen.

Polyurethane sind wasserunlöslich im Sinne der Erfindung, wenn sie bei Raumtemperatur in Wasser zu weniger als 2,5 Gew.-% löslich sind.

Die Polyurethane bestehen aus mindestens zwei verschiedenen Monomertypen,

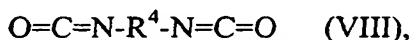
- einer Verbindung (A) mit mindestens 2 aktiven Wasserstoffatomen pro Molekül und
- einem Di- oder Polyisocyanat (B).

Bei den Verbindungen (A) kann es sich beispielsweise um Diole, Triole, Diamine, Triamine, Polyetherole und Polyesterole handeln. Dabei werden die Verbindungen mit mehr als 2 aktiven Wasserstoffatomen üblicherweise nur in geringen Mengen in Kombination mit einem großen Überschuß an Verbindungen mit 2 aktiven Wasserstoffatomen eingesetzt.

Beispiele für Verbindungen (A) sind Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Butylenglykole, Di-, Tri-, Tetra- und Poly-Ethylen- und -Propylenglykole, Copolymeren von niederen Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, Ethyldiamin, Propyldiamin, 1,4-Diaminobutan, Hexamethylendiamin und α,ω -Diamine auf Basis von langkettigen Alkanen oder Polyalkylenoxiden.

Polyurethane, bei denen die Verbindungen (A) Diole, Triole und Polyetherole sind, können erfindungsgemäß bevorzugt sein. Insbesondere Polyethylenglykole und Polypropylenglykole mit Molmassen zwischen 200 und 3000, insbesondere zwischen 1600 und 2500, haben sich in einzelnen Fällen als besonders geeignet erwiesen. Polyesterole werden üblicherweise durch Modifizierung der Verbindung (A) mit Dicarbonsäuren wie Phthalsäure, Isophthalsäure und Adipinsäure erhalten.

Als Verbindungen (B) werden überwiegend Hexamethylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat, 4,4'-Methylendi(phenylisocyanat) und insbesondere Isophorondiisocyanat eingesetzt. Diese Verbindungen lassen sich durch die allgemeine Formel VIII beschreiben:



in der R^4 für eine verbindende Gruppierung von Kohlenstoffatomen, beispielsweise eine Methylen- Ethylen- Propylen-, Butylen, Pentylen-, Hexylen usw. -Gruppe steht. In den vorstehend genannten, technisch am meisten eingesetzten Hexamethylendiisocyanat (HMDI) gilt $\text{R}^4 = (\text{CH}_2)_6$, in 2,4- bzw. 2,6-Toluoldiisocyanat (TDI) steht R^4 für $\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_3$, in 4,4'-Methylendi(phenylisocyanat) (MDI) für $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ und in Isophorondiisocyanat steht R^4 für den Isophoronrest (3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexenon).

Weiterhin können die erfindungsgemäß verwendeten Polyurethane noch Bausteine wie beispielsweise Diamine als Kettenverlängerer und Hydroxycarbonsäuren enthalten. Dialkylolcarbonsäuren wie beispielsweise Dimethylolpropionsäure sind besonders geeignete Hydroxycarbonsäuren. Hinsichtlich der weiteren Bausteine besteht keine grundsätzliche Beschränkung dahingehend, ob es sich um nichtionische, anionischen oder kationische Bausteine handelt.

Bezüglich weiterer Informationen über den Aufbau und die Herstellung der Polyurethane wird ausdrücklich auf die Artikel in den einschlägigen Übersichtswerken wie Römpps Chemie-Lexikon und Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie Bezug genommen.

Als in vielen Fällen erfindungsgemäß besonders geeignet haben sich Polyurethane erwiesen, die wie folgt charakterisiert werden können:

- ausschließlich aliphatische Gruppen im Molekül
- keine freien Isocyanatgruppen im Molekül
- Polyether- und Polyesterpolyurethane
- anionische Gruppen im Molekül.

Weiterhin hat es sich als für die Herstellung der erfindungsgemäßen beschichteten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper als vorteilhaft erwiesen, wenn die Polyurethane nicht direkt mit den weiteren Komponenten gemischt, sondern in Form von wässrigen Dispersionen eingebracht wurden. Solche Dispersionen weisen üblicherweise einen Feststoffgehalt von ca. 20-50 %, insbesondere etwa 35-45%, auf und sind auch kommerziell erhältlich.

Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen die Beschichtung zusätzlich zu den genannten Polymeren Polyurethane in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Beschichtung, enthält, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Vorstehend wurden die Bestandteile der Beschichtung der erfindungsgemäßen Formkörper näher beschrieben. Im folgenden werden die Bestandteile der Formkörper an sich, d.h. der unbeschichteten Formkörper, beschrieben. Diese Formkörper werden nachfolgend zum Teil als „Basisformkörper“ bezeichnet, um eine verbale Abgrenzung gegen den Begriff „Formkörper“ oder „Tablette“ für die erfindungsgemäß beschichteten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper zu erreichen, zum Teil wird aber auch der allgemeine Begriff „Formkörper“ verwendet. Da der Gegenstand der vorliegenden Erfindung mit einer Beschichtung versehene Basisformkörper sind, gelten die nachstehend für den Basisformkörper gemachten Angaben selbstverständlich auch für erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die die entsprechenden Bedingungen erfüllen, und umgekehrt.

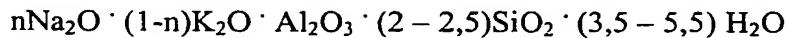
Die Basisformkörper enthalten als wesentliche Bestandteile Gerüststoff(e) und Tensid(e). In den erfindungsgemäßen Basisformkörpern können alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und –wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen- auch die Phosphate.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise,

beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung **DE-A- 44 00 024** beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann dabei sowohl als Gerüststoff in einem granularen Compound eingesetzt, als auch zu einer Art "Abpuderung" der gesamten zu verpressenden Mischung verwendet werden, wobei üblicherweise beide Wege zur Inkorporation des Zeoliths in das Vorgemisch genutzt werden. Geeignete Zeolithe weisen

eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall-(insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(HPO_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte 1,91 gcm⁻³, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte 2,04 gcm⁻³). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $Na_2H_2P_2O_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($Na_3P_3O_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kalumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte 2,33 gcm⁻³, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kalumpolyphosphat ($KPO_3)_x$] und ist leicht löslich in Wasser.

Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte

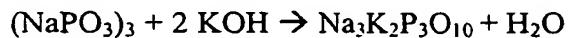
2,066 gcm⁻³, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte 1,68 gcm⁻³, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H₂O) und 12 Mol. Wasser (Dichte 1,52 gcm⁻³, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H₂O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat Na₄P₂O₇ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasisches Kaliumphosphat), K₂HPO₄, ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na₃PO₄, sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von 1,62 gcm⁻³ und einen Schmelzpunkt von 73–76°C (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19–20% P₂O₅) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40% P₂O₅) eine Dichte von 2,536 gcm⁻³ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasisches Kaliumphosphat), K₃PO₄, ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte 2,56 gcm⁻³, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), Na₄P₂O₇, existiert in wasserfreier Form (Dichte 2,534 gcm⁻³, Schmelzpunkt 988°, auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte 1,815–1,836 gcm⁻³, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. Na₄P₂O₇ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf >200° oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), K₄P₂O₇, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte 2,33 gcm⁻³ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° 10,4 beträgt.

Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H_2O kristallisierendes, nicht hygrokopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $\text{NaO-[P(O)(ONa)-O]}_n-\text{Na}$ mit $n=3$. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-% igen Lösung ($> 23\% \text{ P}_2\text{O}_5$, $25\% \text{ K}_2\text{O}$) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus

Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Als organische Cobuilder können in den Basisformkörpern insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitritotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderen pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den

untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymerische Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymeren der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymeren sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 03 320 und DE-A-44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 40 086 offenbart wird, daß sie neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den

europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 232 202, EP-A-0 427 349, EP-A-0 472 042 und EP-A-0 542 496 sowie den internationalen Patentanmeldungen WO 92/18542, WO 93/08251, WO 93/16110, WO 94/28030, WO 95/07303, WO 95/12619 und WO 95/20608 bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 00 018. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glyceridisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 95/20029 beschrieben.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate,

insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkaliionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

Die Menge an Gerüststoff beträgt üblicherweise zwischen 10 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 60 Gew.-% und insbesondere zwischen 20 und 50 Gew.-%. Die Menge an eingesetzten Buildern ist abhängig vom Verwendungszweck, so daß Bleichmitteltabletten höhere Mengen an Gerüststoffen aufweisen können (beispielsweise zwischen 20 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 25 und 65 Gew.-% und insbesondere zwischen 30 und 55 Gew.-%), als beispielsweise Waschmitteltabletten (üblicherweise 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 12,5 bis 45 Gew.-% uns insbesondere zwischen 17,5 und 37,5 Gew.-%).

Bevorzugte Basisformkörper enthalten weiterhin ein oder mehrere Tensid(e). In den Basisformkörpern können anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside beziehungsweise Mischungen aus diesen eingesetzt werden. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden. Der Gesamttensidgehalt der Formkörper liegt bei 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Formkörpergewicht, wobei Tensidgehalte über 15 Gew.-% bevorzugt sind.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B.

die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylysulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylysulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO,

C_{12-18} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14} -Alkohol mit 3 EO und C_{12-18} -Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung **JP 58/217598** beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung **WO-A-90/13533** beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

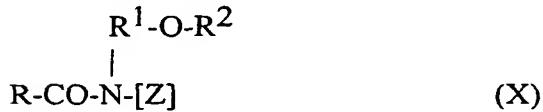
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (IX),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (X),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit

Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Basisformkörper bevorzugt, die anionische(s) und nichtionische(s) Tensid(e) enthalten, wobei anwendungstechnische Vorteile aus bestimmten Mengenverhältnissen, in denen die einzelnen Tensidklassen eingesetzt werden, resultieren können.

So sind beispielsweise Basisformkörper besonders bevorzugt, bei denen das Verhältnis von Aniontensid(en) zu Niotensid(en) zwischen 10:1 und 1:10, vorzugsweise zwischen 7,5:1 und 1:5 und insbesondere zwischen 5:1 und 1:2 beträgt. Bevorzugt sind auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die anionische(s) und/oder nichtionische(s) Tensid(e) enthalten und Gesamt-Tensidgehalte oberhalb von 2,5 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb von 5 Gew.-% und insbesondere oberhalb von 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, aufweisen. Besonders bevorzugt sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Tensid(e), vorzugsweise anionische(s) und/oder nichtionische(s) Tensid(e), in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-% uns insbesondere von 12,5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthalten.

Es kann aus anwendungstechnischer Sicht Vorteile haben, wenn bestimmte Tensidklassen in einigen Phasen der Basisformkörper oder im gesamten Formkörper, d.h. in allen Phasen, nicht enthalten sind. Eine weitere wichtige Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht daher vor, daß mindestens eine Phase der Formkörper frei von nichtionischen Tensiden ist.

Umgekehrt kann aber auch durch den Gehalt einzelner Phasen oder des gesamten Formkörpers, d.h. aller Phasen, an bestimmten Tensiden ein positiver Effekt erzielt werden. Das Einbringen der oben beschriebenen Alkylpolyglycoside hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, so daß Basisformkörper bevorzugt sind, in denen mindestens eine Phase der Formkörper Alkylpolyglycoside enthält.

Ähnlich wie bei den nichtionischen Tensiden können auch aus dem Weglassen von anionischen Tensiden aus einzelnen oder allen Phasen Basisformkörper resultieren, die sich für bestimmte Anwendungsgebiete besser eignen. Es sind daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper denkbar, bei denen mindestens eine Phase der Formkörper frei von anionischen Tensiden ist.

Um den Zerfall hochverdichteter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettensprengmittel, in diese einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tablettensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpf (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt "*Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie*" (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen lässt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginate oder Casein-Derivate.

Bevorzugte Basissmittelformkörper enthalten 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% eines oder mehrerer Desintegrationshilfsmittel, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht.

Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Basisformkörper ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Reine Cellulose

weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorgemischen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Sprengmittel in granularer oder gegebenenfalls cogranulierter Form enthalten, werden in den deutschen Patentanmeldungen **DE 197 09 991** (Stefan Herzog) und **DE 197 10 254** (Henkel) sowie der internationalen Patentanmeldung **WO98/40463** (Henkel) beschrieben. Diesen Schriften sind auch nähere Angaben zur Herstellung granulierter, kompakter oder cogranulierter Cellulosesprenghilfsmittel zu entnehmen. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 μm , vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600 μm und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 μm . Die vorstehend genannten und in den zitierten Schriften näher beschriebenen gröberen

Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Desintegrationshilfsmittel einzusetzen und im Handel beispielsweise unter der Bezeichnung Arbocel® TF-30-HG von der Firma Rettenmaier erhältlich.

Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 µm aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 µm kompaktierbar sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten zusätzlich ein Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cogranulierter oder kompakter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörperegewicht, wobei bevorzugte Desintegrationshilfsmittel mittlere Teilchengrößen oberhalb von 300 µm, vorzugsweise oberhalb von 400 µm und insbesondere oberhalb von 500 µm aufweisen.

Neben den genannten Bestandteilen Builder, Tensid und Desintegrationshilfsmittel, können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weitere in Wasch- und Reinigungsmittel übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Farbstoffe, Duftstoffe, optischen Aufheller, Enzyme, Schauminhibitoren, Silikonöle, AntiredepositionsmitTEL, Vergrauungsinhibitoren, Farübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthalten.

Zur Entfaltung der gewünschten Bleichleistung können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper der vorliegenden Erfindung Bleichmittel enthalten. Hierbei

haben sich insbesondere die gebräuchlichen Bleichmittel aus der Gruppe Natriumperborat-Monohydrat, Natriumperborat-Tetrahydrat und Natriumpercarbonat bewährt.

„Natriumpercarbonat“ ist eine in unspezifischer Weise verwendete Bezeichnung für Natriumcarbonat-Peroxohydrate, welche streng genommen keine „Percarbonate“ (also Salze der Perkohlensäure) sondern Wasserstoffperoxid-Addukte an Natriumcarbonat sind. Die Handelsware hat die durchschnittliche Zusammensetzung $2 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}_2$ und ist damit kein Peroxycarbonat. Natriumpercarbonat bildet ein weißes, wasserlösliches Pulver der Dichte $2,14 \text{ gcm}^{-3}$, das leicht in Natriumcarbonat und bleichend bzw. oxidierend wirkenden Sauerstoff zerfällt.

Natriumcarbonatperoxohydrat wurde erstmals 1899 durch Fällung mit Ethanol aus einer Lösung von Natriumcarbonat in Wasserstoffperoxid erhalten, aber irrtümlich als Peroxycarbonat angesehen. Erst 1909 wurde die Verbindung als Wasserstoffperoxid-Anlagerungsverbindung erkannt, dennoch hat die historische Bezeichnung „Natriumpercarbonat“ sich in der Praxis durchgesetzt.

Die industrielle Herstellung von Natriumpercarbonat wird überwiegend durch Fällung aus wäßriger Lösung (sogenanntes Naßverfahren) hergestellt. Hierbei werden wäßrige Lösungen von Natriumcarbonat und Wasserstoffperoxid vereinigt und das Natriumpercarbonat durch Aussalzmittel (überwiegend Natriumchlorid), Kristallisierhilfsmittel (beispielsweise Polyphosphate, Polyacrylate) und Stabilisatoren (beispielsweise Mg^{2+} -Ionen) gefällt. Das ausgefällte Salz, das noch 5 bis 12 Gew.-% Mutterlauge enthält, wird anschließend abzentrifugiert und in Fließbett-Trocknern bei 90°C getrocknet. Das Schüttgewicht des Fertigprodukts kann je nach Herstellungsprozeß zwischen 800 und 1200 g/l schwanken. In der Regel wird das Percarbonat durch ein zusätzliches Coating stabilisiert. Coatingverfahren und Stoffe, die zur Beschichtung eingesetzt werden, sind in der Patentliteratur breit beschrieben. Grundsätzlich können erfindungsgemäß alle handelsüblichen Percarbonattypen eingesetzt werden, wie sie beispielsweise von den Firmen Solvay Interox, Degussa, Kemira oder Akzo angeboten werden.

Bei den eingesetzten Bleichmitteln ist der Gehalt der Formkörper an diesen Stoffen vom Einsatzzweck der Formkörper abhängig. Während übliche Universalwaschmittel in Tablettenform zwischen 5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 7,5 und 25 Gew.-% und insbesondere zwischen 12,5 und 22,5 Gew.-% Bleichmittel enthalten, liegen die Gehalte bei Bleichmittel- oder Bleichboostertabletten zwischen 15 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 22,5 und 45 Gew.-% und insbesondere zwischen 30 und 40 Gew.-%.

Zusätzlich zu den eingesetzten Bleichmitteln können die erfundungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper Bleichaktivator(en) enthalten, was im Rahmen der vorliegenden Erfundung bevorzugt ist. Bleichaktivatoren werden in Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet, um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoësäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykourile, insbesondere Tetraacetylglykouril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglycoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Formkörper eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-

Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Wenn die erfindungsgemäßen Formkörper Bleichaktivatoren enthalten, enthalten sie, jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper, zwischen 0,5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 2 und 15 Gew.-% eines oder mehrerer Bleichaktivatoren oder Bleichkatalysatoren. Je nach Verwendungszweck der hergestellten Formkörper können diese Mengen variieren. So sind in typischen Universalwaschmitteltabletten Bleichaktivator-Gehalte zwischen 0,5 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-% und insbesondere zwischen 4 und 6 Gew.-% üblich, während Bleichmitteltabletten durchaus höhere Gehalte, beispielsweise zwischen 5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 7,5 und 25 Gew.-% und insbesondere zwischen 10 und 20 Gew.-% aufweisen können. Der Fachmann ist dabei in seiner Formulierungsfreiheit nicht eingeschränkt und kann auf diese Weise stärker oder schwächer bleichende Waschmitteltabletten, Reinigungsmitteltabletten oder Bleichmitteltabletten herstellen, indem er die Gehalte an Bleichaktivator und Bleichmittel variiert.

Ein besonders bevorzugt verwendeter Bleichaktivator ist das N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin, das in Wasch- und Reinigungsmitteln breite Verwendung findet. Dementsprechend sind bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper dadurch gekennzeichnet, daß als Bleichaktivator Tetraacetylethylendiamin in den oben genannten Mengen eingesetzt wird.

Neben den genannten Bestandteilen Bleichmittel, Bleichaktivator, Builder, Tensid und Desintegrationshilfsmittel, können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weitere in Wasch- und Reinigungsmittel übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Farbstoffe, Duftstoffe, optischen Aufheller, Enzyme, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, Vergrauungsinhibitoren, Farübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthalten.

Um den ästhetischen Eindruck der erfundungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelkörper zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

Bevorzugt für den Einsatz in den erfundungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelkörpern sind alle Färbemittel, die im Waschprozeß oxidativ zerstört werden können sowie Mischungen derselben mit geeigneten blauen Farbstoffen, sog. Blautönen. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen Färbemittel einzusetzen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur in flüssigen organischen Substanzen löslich sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z.B. anionische Nitrosofarbstoffe. Ein mögliches Färbemittel ist beispielsweise Naphtholgrün (Colour Index (CI) Teil 1: Acid Green 1; Teil 2: 10020), das als Handelsprodukt beispielsweise als Basacid® Grün 970 von der Fa. BASF, Ludwigshafen, erhältlich ist, sowie Mischungen dieser mit geeigneten blauen Farbstoffen. Als weitere Färbemittel kommen Pigmosol® Blau 6900 (CI 74160), Pigmosol® Grün 8730 (CI 74260), Basonyl® Rot 545 FL (CI 45170), Sandolan® Rhodamin EB400 (CI 45100), Basacid® Gelb 094 (CI 47005), Sicovit® Patentblau 85 E 131 (CI 42051), Acid Blue 183 (CAS 12217-22-0, CI Acidblue 183), Pigment Blue 15 (CI 74160), Supranol® Blau GLW (CAS 12219-32-8, CI Acidblue 221)), Nylosan® Gelb N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI Acidyellow 218) und/oder Sandolan® Blau (CI Acid Blue 182, CAS 12219-26-0) zum Einsatz.

Bei der Wahl des Färbemittels muß beachtet werden, daß die Färbemittel keine zu starke Affinität gegenüber den textilen Oberflächen und hier insbesondere gegenüber Kunstfasern aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Färbemittel zu berücksichtigen, daß Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber der Oxidation aufweisen. Im allgemeinen gilt, daß wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den Wasch- oder Reinigungsmitteln. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln, z.B. dem oben genannten

Basacid® Grün oder dem gleichfalls oben genannten Sandolan® Blau, werden typischerweise Färbemittel-Konzentrationen im Bereich von einigen 10^{-2} bis 10^{-3} Gew.-% gewählt. Bei den auf Grund ihrer Brillanz insbesondere bevorzugten, allerdings weniger gut wasserlöslichen Pigmentfarbstoffen, z.B. den oben genannten Pigmosol®-Farbstoffen, liegt die geeignete Konzentration des Färbemittels in Wasch- oder Reinigungsmitteln dagegen typischerweise bei einigen 10^{-3} bis 10^{-4} Gew.-%.

Die Formkörper können optische Aufheller vom Typ der Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyrole anwesend sein, z.B. die Alkalosalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Die optischen Aufheller werden in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern in Konzentrationen zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,1 und 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper, eingesetzt.

Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung des Produkts ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit

8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöl können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Üblicherweise liegt der Gehalt der erfundungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper an Duftstoffen bis zu 2 Gew.-% der gesamten Formulierung. Die Duftstoffe können direkt in die erfundungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können darüber hinaus durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farübertragung können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene

enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus latus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanases und -Glucosidasen, die auch Cellobiosen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis etwa 4,5 Gew.-% betragen.

Zusätzlich können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-propylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder

Polyethylenglykoltetraphthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymeren.

Die erfindungsgemäßen Formkörper werden in zwei Schritten hergestellt. Im ersten Schritt werden in an sich bekannter Weise Wasch- und Reinigungsmittelformkörper durch Verpressen teilchenförmiger Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen hergestellt, die zweiten Schritt mit der Beschichtung versehen werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern durch an sich bekanntes Verpressen einer teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung und nachfolgendes Eintauchen in oder Besprühen mit einer(r) Schmelze, Lösung oder Dispersion eines oder mehrerer Polymeren aus den Gruppe der

a) wasserlöslichen nichtionischen Polymeren aus der Gruppe der

- a1) Polyvinylpyrrolidone,
- a2) Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere,
- a3) Celluloseether

b) wasserlöslichen amphoteren Polymeren aus der Gruppe der

- b1) Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere
- b2) Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere
- b3) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere
- b4) Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure -Copolymere
 - b5) Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure - Copolymeren
- b6) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure- Copolymeren

- b7) Alkylacrylamid/Alkymethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere
 - b8) Copolymere aus
 - b8i) ungesättigten Carbonsäuren
 - b8ii) kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren
 - b8iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren
- c) wasserlöslichen zwitterionischen Polymeren aus der Gruppe der
- c1) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
 - c2) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
 - c3) Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere
- d) wasserlöslichen anionischen Polymeren aus der Gruppe der
- d1) Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere
 - d2) Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere
 - d3) Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.Butylacrylamid-Terpolymere
 - d4) Pfpfpolymere aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polykalkylenglycolen
 - d5) gepropften und vernetzten Copolymere aus der Copolymerisation von
 - d5i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
 - d5ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
 - d5iii) von Polyethylenglycol und
 - d5iv) einem Vernetzter
 - d6) durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltenen Copolymere:

- d6i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
- d6ii) ungesättigte Carbonsäuren,
- d6iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe d6ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C₈₋₁₈-Alkohols
- d7) Terpolymere aus Crotonsäure, Vinylacetat und einem Allyl- oder Methallylester
- d8) Tetra- und Pentapolymere aus
 - d8i) Crotonsäure oder Allyloxyessigsäure
 - d8ii) Vinylacetat oder Vinylpropionat
 - d8iii) verzweigten Allyl- oder Methallylestern
 - d8iv) Vinylethern, Vinylestern oder geradkettigen Allyl- oder Methallylestern
- d9) Crotonsäure-Copolymere mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Ethylen, Vinylbenzol, Vinylmethylether, Acrylamid und deren wasserlöslicher Salze
- d10) Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylestern einer gesättigten aliphatischen in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure
- e) wasserlöslichen kationischen Polymeren aus der Gruppe der
 - e1) quaternierten Cellulose-Derivate
 - e2) Polysiloxane mit quaternären Gruppen
 - e3) kationischen Guar-Derivate
 - e4) polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymeren mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure
 - e5) Copolymeren des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylates und -methacrylates
 - e6) Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliniumchlorid-Copolymere

- e7) quaternierter Polyvinylalkohol
- e8) unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegebene Polymere.

Analog zu den Ausführungen zu den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern sind auch beim erfindungsgemäßen Verfahren die genannten Polymere bevorzugt, so daß auf die vorstehenden Ausführungen verwiesen werden kann.

Es folgt eine Beschreibung der zwei wesentlichen Verfahrensschritte.

Die Herstellung der erfindungsgemäß später zu beschichtenden Formkörper erfolgt zunächst durch das trockene Vermischen der Bestandteile, die ganz oder teilweise vorgranuliert sein können, und anschließendes Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf herkömmliche Verfahren zurückgegriffen werden kann. Zur Herstellung der Formkörper wird das Vorgemisch in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

Zunächst wird das Vorgemisch in die Matrize eingebracht, wobei die Füllmenge und damit das Gewicht und die Form des entstehenden Formkörpers durch die Stellung des unteren Stempels und die Form des Preßwerkzeugs bestimmt werden. Die gleichbleibende Dosierung auch bei hohen Formkörperdurchsätzen wird vorzugsweise über eine volumetrische Dosierung des Vorgemisches erreicht. Im weiteren Verlauf der Tablettierung berührt der Oberstempel das Vorgemisch und senkt sich weiter in Richtung des Unterstempels ab. Bei dieser Verdichtung werden die Partikel des Vorgemisches näher aneinander gedrückt, wobei das Hohlraumvolumen innerhalb der Füllung zwischen den Stempeln kontinuierlich abnimmt. Ab einer bestimmten Position des Oberstempels (und damit ab einem bestimmten Druck auf das Vorgemisch) beginnt die plastische Verformung, bei der die Partikel zusammenfließen und es zur Ausbildung des Formkörpers kommt. Je nach den physikalischen Eigenschaften des Vorgemisches wird auch ein Teil der Vorgemischpartikel zerdrückt und es kommt bei noch höheren Drücken zu einer

Sinterung des Vorgemischs. Bei steigender Preßgeschwindigkeit, also hohen Durchsatzmengen, wird die Phase der elastischen Verformung immer weiter verkürzt, so daß die entstehenden Formkörper mehr oder minder große Hohlräume aufweisen können. Im letzten Schritt der Tablettierung wird der fertige Formkörper durch den Unterstempel aus der Matrize herausgedrückt und durch nachfolgende Transporteinrichtungen wegbefördert. Zu diesem Zeitpunkt ist lediglich das Gewicht des Formkörpers endgültig festgelegt, da die Preßlinge aufgrund physikalischer Prozesse (Rückdehnung, kristallographische Effekte, Abkühlung etc.) ihre Form und Größe noch ändern können. Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfach- oder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzenter scheibe befestigt sind, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Viertaktmotors vergleichbar. Die Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzenter scheibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Exzenterpressen variieren ja nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde.

Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizontisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrize auf dem Matrizontisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizontisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch

zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugsschienen und Aushebebahnen unterstützt. Die Befüllung der Matrize erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhreinrichtung, den sogenannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für das Vorgemisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vorgemisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeirollen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht.

Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Füllschuhen versehen werden, wobei zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis durchlaufen werden muß. Zur Herstellung zwei- und mehrschichtiger Formkörper werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mantel- und Punkttabletten herstellbar, die einen zwiebelschalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punkttabletten die Oberseite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausrüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauftablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

Bei der Tablettierung mit Rundläuferpressen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Tablettierung mit möglichst geringen Gewichtschwankungen der Tablette durchzuführen. Auf diese Weise lassen sich auch die Härteschwankungen der Tablette reduzieren. Geringe Gewichtschwankungen können auf folgende Weise erzielt werden:

- Verwendung von Kunststoffeinlagen mit geringen Dickeintoleranzen
- Geringe Umdrehungszahl des Rotors
- Große Füllschuhe
- Abstimmung des Füllschuhflügeldrehzahl auf die Drehzahl des Rotors
- Füllschuh mit konstanter Pulverhöhe
- Entkopplung von Füllschuh und Pulvervorlage

Zur Verminderung von Stempelanbackungen bieten sich sämtliche aus der Technik bekannte Antihaftbeschichtungen an. Besonders vorteilhaft sind Kunststoffbeschichtungen, Kunststoffeinlagen oder Kunststoffstempel. Auch drehende Stempel haben sich als vorteilhaft erwiesen, wobei nach Möglichkeit Ober- und Unterstempel drehbar ausgeführt sein sollten. Bei drehenden Stempeln kann auf eine Kunststoffeinlage in der Regel verzichtet werden. Hier sollten die Stempeloberflächen elektropoliert sein.

Es zeigte sich weiterhin, daß lange Preßzeiten vorteilhaft sind. Diese können mit Druckschienen, mehreren Druckrollen oder geringen Rotordrehzahlen eingestellt werden. Da die Härteschwankungen der Tablette durch die Schwankungen der Preßkräfte verursacht werden, sollten Systeme angewendet werden, die die Preßkraft begrenzen. Hier können elastische Stempel, pneumatische Kompensatoren oder federnde Elemente im Kraftweg eingesetzt werden. Auch kann die Druckrolle federnd ausgeführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack Pharmatechnik GmbH, Worms, IMA Verpackungssysteme GmbH Viersen, KILIAN, Köln, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen AG, Berlin, sowie Romaco GmbH, Worms. Weitere Anbieter sind beispielsweise Dr. Herbert Pete, Wien (AU), Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH), BWI Manesty, Liverpool (GB), I. Holland Ltd., Nottingham (GB), Courtoy N.V., Halle (BE/LU) sowie Mediopharm Kamnik (SI). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppeldruckpresse HPF 630 der Firma LAEIS, D. Tablettierwerkzeuge sind beispielsweise von den Firmen Adams Tablettierwerkzeuge, Dresden, Wilhelm Fett GmbH, Schwarzenbek, Klaus Hammer, Solingen, Herber % Söhne GmbH, Hamburg, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack, Pharmatechnik GmbH, Worms, Ritter Pharmatechnik GmbH, Hamburg, Romaco, GmbH, Worms und Notter Werkzeugbau, Tamm erhältlich. Weitere Anbieter sind z.B. die Senss AG, Reinach (CH) und die Medicopharm, Kamnik (SI).

Die Formkörper können dabei in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren

Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

Die portionierten Preßlinge können dabei jeweils als voneinander getrennte Einzelelemente ausgebildet sein, die der vorbestimmten Dosiermenge der Wasch- und/oder Reinigungsmittel entspricht. Ebenso ist es aber möglich, Preßlinge auszubilden, die eine Mehrzahl solcher Masseneinheiten in einem Preßling verbinden, wobei insbesondere durch vorgegebene Sollbruchstellen die leichte Abtrennbarkeit portionierter kleinerer Einheiten vorgesehen ist. Für den Einsatz von Textilwaschmitteln in Maschinen des in Europa üblichen Typs mit horizontal angeordneter Mechanik kann die Ausbildung der portionierten Preßlinge als Tabletten, in Zylinder- oder Quaderform zweckmäßig sein, wobei ein Durchmesser/Höhe-Verhältnis im Bereich von etwa 0,5 : 2 bis 2 : 0,5 bevorzugt ist. Handelsübliche Hydraulikpressen, Exzenterpressen oder Rundläuferpesssen sind geeignete Vorrichtungen insbesondere zur Herstellung derartiger Preßlinge.

Die Raumform einer anderen Ausführungsform der Formkörper ist in ihren Dimensionen der Einspülkammer von handelsüblichen Haushaltswaschmaschinen angepaßt, so daß die Formkörper ohne Dosierhilfe direkt in die Einspülkammer eindosiert werden können, wo sie sich während des Einspülvorgangs auflöst. Selbstverständlich ist aber auch ein Einsatz der Waschmittelformkörper über eine Dosierhilfe problemlos möglich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt.

Ein weiterer bevorzugter Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafelartige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem "Riegel" an den Sollbruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des "riegelförmigen" Formkörperwaschmittels kann auch in anderen

geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseits miteinander verbunden sind, verwirklicht werden.

Möglich ist es aber auch, daß die verschiedenen Komponenten nicht zu einer einheitlichen Tablette verpreßt werden, sondern daß Formkörper erhalten werden, die mehrere Schichten, also mindestens zwei Schichten, aufweisen. Dabei ist es auch möglich, daß diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Formkörper resultieren. Falls beispielsweise Komponenten in den Formkörpern enthalten sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich, die eine Komponente in der schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsam lösliche Schicht einzuarbeiten, so daß die erste Komponente bereits abreagiert hat, wenn die zweite in Lösung geht. Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht(en) an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst sind, es kann aber auch eine vollständige Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die jeweils weiter außen liegende(n) Schicht(en) erreicht werden, was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht(en) führt.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht ein Formkörper aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthalten ist, während beim stapelförmigen Formkörper die beiden Deckschichten und beim hüllenförmigen Formkörper die äußersten Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Weiterhin ist es auch möglich, Peroxy-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren und/oder Enzyme räumlich in einem Formkörper voneinander zu trennen. Derartige mehrschichtige Formkörper weisen den Vorteil auf, daß sie nicht über eine Einspülkammer oder über eine Dosiervorrichtung, welche in die Waschflotte gegeben wird, eingesetzt werden können; vielmehr ist es in solchen Fällen auch möglich, den Formkörper im direkten Kontakt zu den Textilien in die Maschine zu geben, ohne daß Verfleckungen durch Bleichmittel und dergleichen zu befürchten wären.

Neben dem Schichtaufbau können mehrphasige Formkörper auch in Form von Ringkerntabletten, Kernmanteltabletten oder sogenannten „bulleye“-Tabletten hergestellt werden. Eine Übersicht über solche Ausführungsformen mehrphasiger Tabletten ist in der EP 055 100 (Jeyes Group) beschrieben. Diese Schrift offenbart Toilettenreinigungsmittelblöcke, die einen geformten Körper aus einer langsam löslichen Reinigungsmittelzusammensetzung umfassen, in den eine Bleichmitteltabelle eingebettet ist. Diese Schrift offenbart gleichzeitig die unterschiedlichsten Ausgestaltungsformen mehrphasiger Formkörper von der einfachen Mehrphasentablette bis hin zu komplizierten mehrschichtigen Systemen mit Einlagen.

Nach dem Verpressen weisen die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eine hohe Stabilität auf. Die Bruchfestigkeit zylinderförmiger Formkörper kann über die Meßgröße der diametralen Bruchbeanspruchung erfaßt werden. Diese ist bestimmbar nach

$$\sigma = \frac{2P}{\pi Dt}$$

Hierin steht σ für die diametrale Bruchbeanspruchung (diametal fracture stress, DFS) in Pa, P ist die Kraft in N, die zu dem auf den Formkörper ausgeübten Druck führt, der den Bruch des Formkörpers verursacht, D ist der Formkörperdurchmesser in Meter und t ist die Höhe der Formkörper.

Bevorzugte Herstellverfahren für Wasch- und Reinigungsmittelformkörper gehen von einem tensidhaltigen Granulat aus, das mit weiteren Aufbereitungskomponenten zu einem zu verpressenden teilchenförmigen Vorgemisch aufbereitet wird. Völlig analog zu den vorstehenden Ausführungen über bevorzugte Inhaltsstoffe der erfundungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ist auch der Einsatz weiterer Inhaltsstoffe auf deren Herstellung zu übertragen. In bevorzugten Verfahren enthält das teilchenförmige Vorgemisch zusätzlich tensidhaltige(s) Granulat(e) und weist ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere mindestens 700 g/l auf.

In bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren weist das tensidhaltige Granulat Teilchengrößen zwischen 100 und 2000 µm, vorzugsweise zwischen 200 und 1800 µm, besonders bevorzugt zwischen 400 und 1600 µm und insbesondere zwischen 600 und 1400µm, auf.

Auch die weiteren Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper können in das erfindungsgemäße Verfahren eingebracht werden, wozu auf die obenstehenden Ausführungen verwiesen wird. Bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß das teilchenförmige Vorgemisch zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Desintegrationshilfsmittel, Enzyme, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthält.

Der zweite Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt das Aufbringen der Beschichtung. Hierzu kann auf gängige Verfahren der Beschichtung von Körpern zurückgegriffen werden, insbesondere also das Eintauchen des Körpers in oder das Besprühen des Körpers mit einer(r) Schmelze, Lösung oder Dispersion der genannten Polymere.

Da das Eintauchen von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern in Schmelzen oder Lösungen bzw. Dispersionen nur unter hohem technischen Aufwand zu den gewünschten dünnen Beschichtungen führt, ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, Polymerlösungen bzw. Dispersionen auf die Formkörper aufzusprühen, wobei das Lösungs- bzw. Dispergiermittel verdampft und eine Beschichtung auf dem Formkörper zurückläßt. In bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren wird eine wäßrige Lösung eines oder mehrerer Polymere aus den Gruppen a) bis e) auf die Formkörper aufgesprührt, wobei die wäßrige Lösung, jeweils bezogen auf die Lösung, 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 4 bis 10 Gew.-% Polymer(e) aus den Gruppen a) bis e), optional bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% und insbesondere unter 5

Gew.-% eines oder mehrerer mit Wasser mischbarer Lösungsmittel sowie als Rest Wasser, enthält.

Um die Trocknungszeit zu verkürzen, können der wäßrigen Lösung weitere mit Wasser mischbare leichtflüchtige Lösungsmittel zugemischt werden. Diese stammen insbesondere aus der Gruppe der Alkohole, wobei Ethanol, n-Propanol und iso-Propanol bevorzugt sind. Aus Kostengründen empfehlen sich besonders Ethanol und iso-Propanol.

Die Polymere aus den Gruppen a) bis e) machen 50 bis 100 Gew.-% der Beschichtung der erfindungsgemäßen Formkörper aus. Dementsprechend kann die auf die Formkörper aufzusprühende Lösung weitere Inhaltsstoffe enthalten, wobei ein Zusatz von Polyurethanen - wie oben erwähnt – bevorzugt ist. Werden hierbei wasserunlösliche Polyurethane zugesetzt, so liegt die aufzusprühende Flüssigkeit als Dispersion vor.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist daher eine Verfahrensvariante, bei der eine wäßrige Dispersion eines oder mehrere Polyurethane, die zusätzlich eines oder mehrere gelöste Polymere aus den Gruppen a) bis e) enthält, auf die Formkörper aufgesprüht wird, wobei die Dispersion, jeweils bezogen auf die Dispersion, 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 4 bis 10 Gew.-% Polyurethan(e), 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 4 bis 10 Gew.-% Polymer(e) aus den Gruppen a) bis e), optional bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% und insbesondere unter 5 Gew.-% eines oder mehrerer mit Wasser mischbarer Lösungsmittel sowie als Rest Wasser, enthält.

Unter wäßrigen Dispersionen im Sinne der Erfindung sind solche Dispersionen zu verstehen, deren äußere Phase überwiegend aus Wasser besteht. Die äußere Phase kann darüber hinaus weitere, mit Wasser mischbare Lösungsmittel wie beispielsweise Ethanol und iso-Propanol enthalten; diese weiteren Lösungsmittel sind maximal in Mengen bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Bevorzugt enthält die äußere Phase Wasser als einziges Lösungsmittel; eine weitere bevorzugte Ausführungsform enthält in der äußeren Phase, bezogen auf das gesamte Mittel, nicht mehr als 5 % weiterer Lösungsmittel.

Das Aufsprühen solcher wässrigen Lösungen bzw. Dispersionen kann auf unterschiedliche Arten erfolgen, die dem Fachmann geläufig sind. Beispielsweise kann die Lösung bzw. Dispersion mittels eines Pumpsystems einer Düse zugeführt werden, wo die Lösung bzw. Dispersion durch die hohen Scherkräfte fein zerstäubt wird. Der entstehende Sprühnebel kann dann auf die zu beschichtenden Formkörper gerichtet werden, welche nachfolgend optional unter Zuhilfenahme geeigneter Maßnahmen (beispielsweise Anblasen mit erwärmer Luft) getrocknet werden. Es ist aber auch möglich, eine Mehrstoffdüse zu verwenden und die wässrigen Lösungen bzw. Dispersionen mit Hilfe eines Gasstroms durch die Düse zu vernebeln. Im einfachsten Fall wird eine Zweistoffdüse eingesetzt und als Trägergas Druckluft verwendet. Um die Dispersion gegebenenfalls vor Oxidation oder anderen Wechselwirkungen mit dem Trägergas zu schützen, können auch andere Träergase wie beispielsweise Stickstoff, Edelgase, niedere Alkane oder Ether eingesetzt werden.

Es ist ebenfalls möglich, den Gehalt der Dispersion bzw. Lösung an Wasser zu verringern, was die Trocknungszeiten verkürzt, Wechselwirkungen mit feuchtigkeitsempfindlichen Inhaltsstoffen auf der Formkörperoberfläche minimiert und die Produktionskosten senkt. Auch hier bieten sich die vorstehend genannten niederen Alkohole als Lösungsmittel an, wobei völlig wasserfreie Lösungsmittelgemische weniger bevorzugt sind, da bestimmte Mengen an Wasser die Ausbildung einer gleichmäßigen Coating-Schicht begünstigen. In bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Lösung bzw. Dispersion eines oder mehrerer Polymere aus den Gruppen a) bis e) in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch aus der Gruppe Wasser, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, n-Heptan und deren Mischungen mit Hilfe von inerten Treibmitteln aus der Gruppe Stickstoff, Distickstoffoxid, Propan, Butan, Dimethylether und deren Mischungen auf die Formkörper aufgesprührt.

Bei solchen erfindungsgemäß bevorzugten Verfahrensvarianten weisen die Lösungen bzw. Dispersionen vorteilhafterweise folgende Zusammensetzung auf, wobei sich die Angaben jeweils auf die aufzusprühende Dispersion beziehen:

- i) 30 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 90 Gew.-% und insbesondere 50 bis 85 Gew.-% Ethanol, Propanol, iso-Propanol, n-Heptan oder deren Mischungen,
- ii) 0 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15 und insbesondere 2 bis 10 Gew.-% Wasser,
- iii) 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 25 und insbesondere 3 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Polymere aus den Gruppen a) bis e).

Sollen Polyurethane oder andere Inhaltsstoffe Bestandteil der Beschichtung sein, so können diese die Polymere aus den Gruppen a) bis e) in der o.g. Rahmenrezeptur bis zu 50 % des genannten Gewichts ersetzen.

Andere Inhaltsstoffe der aufzusprühenden Dispersionen können beispielsweise Farb- oder Duftstoffe bzw. Pigmente sein. Solche Additive verbessern beispielsweise den visuellen oder olfaktorischen Eindruck der erfundungsgemäß beschichteten Formkörper. Farb- und Duftstoffe wurden vorstehend ausführlich beschrieben. Als Pigmente kommen beispielsweise Weißpigmente wie Titandioxid oder Zinksulfid, Perlglanzpigmente oder Farbpigmente in Betracht, wobei letztere in anorganische Pigmente und organische Pigmente aufgeteilt werden können. Alle genannten Pigmente werden im Falle ihres Einsatzes vorzugsweise feinteilig, d.h. mit mittleren Teilchengrößen von 100 µm und deutlich darunter, eingesetzt.

Um die Ausbildung einer gleichmäßigen und möglichst dünnen Beschichtung zu erreichen, ist es bevorzugt, die Lösung bzw. Dispersion der Beschichtungsmaterialien möglichst fein zu vernebeln, bevor sie auf den Formkörper auftrifft. Erfundungsgemäße Verfahren, in denen die betreffende Lösung und/oder Dispersion über eine Düse auf die Formkörper aufgebracht wird, wobei die mittlere Tröpfchengröße im Sprühnebel weniger als 100 µm, vorzugsweise weniger als 50 µm und insbesondere weniger als 35 µm, beträgt, sind dabei bevorzugt. Auf diese Weise lässt sich die vorstehend genannte bevorzugte Dicke der Beschichtung leicht realisieren.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Polymeren oder Polymerge mischen zur Beschichtung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, wobei das Polymer bzw. mindestens 50 Gew.-% des Polymerge mischs ausgewählt ist aus

a) wasserlöslichen nichtionischen Polymeren aus der Gruppe der

- a1) Polyvinylpyrrolidone,
- a2) Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere,
- a3) Celluloseether

b) wasserlöslichen amphoteren Polymeren aus der Gruppe der

- b1) Alkylacrylamid/Acrysäure-Copolymere
- b2) Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere
- b3) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere
- b4) Alkylacrylamid/Acrysäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrysäure -Copolymere
- b5) Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrysäure Copolymeres
- b6) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrysäure-Copolymere
- b7) Alkylacrylamid/Alkymethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere
- b8) Copolymeres aus
 - b8i) ungesättigten Carbonsäuren
 - b8ii) kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren
 - b8iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

c) wasserlöslichen zwitterionischen Polymeren aus der Gruppe der

- c1) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrysäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
- c2) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze

c3) Methacryloyethylbetain/Methacrylat-Copolymere

d) wasserlöslichen anionischen Polymeren aus der Gruppe der

- d1) Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere
- d2) Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere
- d3) Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.Butylacrylamid-Terpolymere
- d4) Ppropfpolymere aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polykalkylenglycolen
- d5) gepropften und vernetzten Copolymeren aus der Copolymerisation von
 - d5i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
 - d5ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
 - d5iii) von Polyethylenglycol und
 - d5iv) einem Vernetzter
- d6) durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltenen Copolymeren:
 - d6i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
 - d6ii) ungesättigte Carbonsäuren,
 - d6iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe d6ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C₈₋₁₈-Alkohols
- d7) Terpolymere aus Crotonsäure, Vinylacetat und einem Allyl- oder Methallylester
- d8) Tetra- und Pentapolymere aus
 - d8i) Crotonsäure oder Allyloxyessigsäure
 - d8ii) Vinylacetat oder Vinylpropionat
 - d8iii) verzweigten Allyl- oder Methallylestern

- d8iv) Vinylethern, Vinylestern oder geradkettigen Allyl- oder Methallylestern
- d9) Crotonsäure-Copolymere mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Ethylen, Vinylbenzol, Vinylmethylether, Acrylamid und deren wasserlöslicher Salze
- d10) Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylestern einer gesättigten aliphatischen in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure
- e) wasserlöslichen kationischen Polymeren aus der Gruppe der
- e1) quaternierten Cellulose-Derivate
 - e2) Polysiloxane mit quaternären Gruppen
 - e3) kationischen Guar-Derivate
 - e4) polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymeren mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure
 - e5) Copolymeren des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylates und -methacrylates
 - e6) Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliniumchlorid-Copolymere
 - e7) quaternierter Polyvinylalkohol
 - e8) unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegeben Polymere.

Dieser erfindungsgemäße Einsatz der genannten Polymere führt zu beschichteten Formkörpern mit vorteilhaften Eigenschaften, wie die nachstehenden Beispiele zeigen. Hinsichtlich bevorzugter Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verwendung (Inhaltsstoffe, Zusammensetzung des Vorgemischs, bevorzugte Polymere etc.) gilt analog das vorstehend für das erfindungsgemäße Verfahren Gesagte.

Beispiele:

Zur Herstellung unbeschichteter Wasch- und Reinigungsmittelformkörper wurde ein Tensidgranulat mit weiteren Aufbereitungskomponenten vermischt und auf einer Exzenter-Tablettenpresse zu Formkörpern verpreßt. Die Zusammensetzung des Tensidgranulats ist in der folgenden Tabelle 1 angegeben, die Zusammensetzung des zu verpressenden Vorgemischs (und damit die Zusammensetzung der Formkörper) findet sich in Tabelle 2.

Tabelle 1: Tensidgranulat [Gew.-%]

C ₉₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonat	18,4
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkoholsulfat	4,9
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol mit 7 EO	4,9
Seife	1,6
Natriumcarbonat	18,8
Natriumsilikat	5,5
Zeolith A (wasserfreie Aktivsubstanz)	31,3
optischer Aufheller	0,3
Na-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat	0,8
Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer	5,5
Wasser, Salze	Rest

Tabelle 2: Vorgemisch [Gew.-%]

Tensidgranulat	62,95
Natriumperborat-Monohydrat	17,00
Tetraacetylethylenediamin	7,30
Schauminhibitor	3,50
Enzyme	1,70
Repel-O-Tex® SRP 4*	1,10
Parfüm	0,45
Zeolith A	1,00
Cellulose	5,00

**** Terephthalsäure-Ethylenglycol-Poylethylenglycol-Ester (Rhodia, Rhône-Poulenc)**

Das tabletierfähige Vorgemisch wurde in einer Korsch-Exzenterpresse zu Tabletten (Durchmesser: 44 mm, Höhe: 22 mm, Gewicht: 37,5 g) verpreßt.

Diese Tabletten wurden in drei Serien unterteilt, deren erste Serie unbehandelt als Vergleichsbeispiel (V) diente, während die zweite Serie (E1) mit einer 20 Gew.-%-igen Lösung eines Polyvinylpyrrolidon/Polyvinylacetat-Copolymers in Ethanol/Wasser bedüst wurde. Die dritte Serie (E2) wurde mit einer Lösung von Polyvinylpyrrolidon/Vinylalkohol-Copolymer und Butylaminoethylmethacrylat in Wasser/Isopropanol bedüst. In beiden Fällen E1 und E2 diente Dimethylether als Treibmittel für die Dispersionen, die auf eine Tröpfchengröße von 30 µm zerstäubt wurden. Im Falle des Beispiels E1 wurden 150 mg des Polymers als Coating aufgebracht, entsprechend einem Verhältnis von unbeschichtetem Formkörper zu Beschichtung von 250 zu 1. Im erfindungsgemäßen Beispiel E2 wurden 100 mg Polymer aufgetragen (entsprechend einem Verhältnis von unbeschichtetem Formkörper zu Beschichtung von 375 zu 1) und der Versuch mit lediglich 50 mg Polymer (E2', entsprechend einem Verhältnis von unbeschichtetem Formkörper zu Beschichtung von 750 zu 1) wiederholt.

Je zwei Tabletten aus den drei Serien V, E1 und E2 wurden auf ein Sieb mit 4 mm Maschenweite gelegt und auf einer Retsch-Siebmaschine bei höchster Amplitude 120 Sekunden lang gerüttelt. Nach diesem Versuch wurde der Gewichtsverlust der Tabletten ermittelt. Die nachfolgende Tabelle 3 zeigt den Gewichtsverlust der Formkörper E1, E2 und V, wobei die Werte Mittelwerte aus fünf Bestimmungen sind.

Zur Bestimmung des Tablettenzerfalls wurde die Tablette in ein Becherglas mit Wasser gelegt (600ml Wasser, Temperatur 30°C) und die Zeit bis zum vollständigen Tablettenzerfall gemessen. Die experimentellen Daten der einzelnen Tablettenserien zeigt Tabelle 3:

Tabelle 3: Waschmitteltabletten [physikalische Daten]

Tablette	E1	E2	E2'	V
Gewichtsverlust [Gew.-%]	3,36	4,0	4,3	6,7
Tablettenzerfall [s]	15	14	13	13

Die Ergebnisse zeigen, daß der Abrieb schon mit äußerst geringen Mengen an Beschichtungsmaterial deutlich verringert werden kann, ohne die Zerfallszeit zu beeinflussen.

Patentansprüche

1. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper aus verdichtetem teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend Gerüststoff(e), Tensid(e) sowie gegebenenfalls weitere Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper mit einem Polymer oder Polymergemisch beschichtet sind, wobei das Polymer bzw. mindestens 50 Gew.-% des Polymergemischs ausgewählt ist aus

a) wasserlöslichen nichtionischen Polymeren aus der Gruppe der

- a1) Polyvinylpyrrolidone,
- a2) Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere,
- a3) Celluloseether

b) wasserlöslichen amphoteren Polymeren aus der Gruppe der

- b1) Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere
- b2) Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere
- b3) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere
- b4) Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure -Copolymere
- b5) Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure Copolymeres
- b6) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere
- b7) Alkylacrylamid/Alkymethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere
- b8) Copolymeres aus
 - b8i) ungesättigten Carbonsäuren
 - b8ii) kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren
 - b8iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

c) wasserlöslichen zwitterionischen Polymeren aus der Gruppe der

- c1) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
 - c2) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
 - c3) Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere
- d) wasserlöslichen anionischen Polymeren aus der Gruppe der
- d1) Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere
 - d2) Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere
 - d3) Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.Butylacrylamid-Terpolymere
 - d4) Ppropfpolymere aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polykalkylenglycolen
 - d5) gepropften und vernetzten Copolymere aus der Copolymerisation von
 - d5i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
 - d5ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
 - d5iii) von Polyethylenglycol und
 - d5iv) einem Vernetzter
 - d6) durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltenen Copolymere:
 - d6i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
 - d6ii) ungesättigte Carbonsäuren,
 - d6iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe d6ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C₈₋₁₈-Alkohols
 - d7) Terpolymere aus Crotonsäure, Vinylacetat und einem Allyl- oder Methallylester
 - d8) Tetra- und Pentapolymere aus

- d8i) Crotonsäure oder Allyloxyessigsäure
 - d8ii) Vinylacetat oder Vinylpropionat
 - d8iii) verzweigten Allyl- oder Methallylestern
 - d8iv) Vinylethern, Vinylestern oder geradkettigen Allyl- oder Methallylestern
 - d9) Crotonsäure-Copolymere mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Ethylen, Vinylbenzol, Vinylmethylether, Acrylamid und deren wasserlöslicher Salze
 - d10) Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylestern einer gesättigten aliphatischen in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure
- e) wasserlöslichen kationischen Polymeren aus der Gruppe der
- e1) quaternierten Cellulose-Derivate
 - e2) Polysiloxane mit quaternären Gruppen
 - e3) kationischen Guar-Derivate
 - e4) polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymeren mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure
 - e5) Copolymeren des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats
 - e6) Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliniumchlorid-Copolymere
 - e7) quaternierter Polyvinylalkohol
 - e8) unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegeben Polymere.
2. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von unbeschichtetem Formkörper zu Beschichtung größer als 100 zu 1, vorzugsweise größer als 250 zu 1 und insbesondere größer als 500 zu 1 ist.

3. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Beschichtung auf dem Formkörper 0,1 bis 150 µm, vorzugsweise 0,5 bis 100 µm und insbesondere 5 bis 50 µm, beträgt.
4. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung zusätzlich zu den genannten Polymeren Polyurethane in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Beschichtung, enthält.
5. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich ein Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cogranulierter oder kompakter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthalten, wobei bevorzugte Desintegrationshilfsmittel mittlere Teilchengrößen oberhalb von 300 µm, vorzugsweise oberhalb von 400 µm und insbesondere oberhalb von 500 µm aufweisen.
6. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie anionische(s) und/oder nichtionische(s) Tensid(e) enthalten und Gesamt-Tensidgehalte oberhalb von 2,5 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb von 5 Gew.-% und insbesondere oberhalb von 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, aufweisen.
7. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern durch an sich bekanntes Verpressen einer teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung und nachfolgendes Eintauchen in oder Besprühen mit eine(r) Schmelze, Lösung oder Dispersion eines oder mehrerer Polymere aus den Gruppe der
 - a) wasserlöslichen nichtionischen Polymeren aus der Gruppe der

- a1) Polyvinylpyrrolidone,
 - a2) Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere,
 - a3) Celluloseether
- b) wasserlöslichen amphoteren Polymeren aus der Gruppe der
- b1) Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere
 - b2) Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere
 - b3) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere
 - b4) Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure -Copolymere
 - b5) Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure Copolymeres
 - b6) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere
 - b7) Alkylacrylamid/Alkymethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere
 - b8) Copolymeres aus
 - b8i) ungesättigten Carbonsäuren
 - b8ii) kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren
 - b8iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren
- c) wasserlöslichen zwitterionischen Polymeren aus der Gruppe der
- c1) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
 - c2) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
 - c3) Methacroylethylbetaein/Methacrylat-Copolymere
- d) wasserlöslichen anionischen Polymeren aus der Gruppe der
- d1) Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere

- d2) Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere
- d3) Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.Butylacrylamid-Terpolymere
- d4) Ppropfpolymere aus Vinylestern, Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polykalkylenglycolen
- d5) gepropften und vernetzten Copolymere aus der Copolymerisation von
 - d5i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
 - d5ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
 - d5iii) von Polyethylenglycol und
 - d5iv) einem Vernetzter
- d6) durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltenen Copolymere:
 - d6i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
 - d6ii) ungesättigte Carbonsäuren,
 - d6iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe d6ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C₈₋₁₈-Alkohols
- d7) Terpolymere aus Crotonsäure, Vinylacetat und einem Allyl- oder Methallylester
- d8) Tetra- und Pentapolymere aus
 - d8i) Crotonsäure oder Allyloxyessigsäure
 - d8ii) Vinylacetat oder Vinylpropionat
 - d8iii) verzweigten Allyl- oder Methallylestern
 - d8iv) Vinylethern, Vinylestern oder geradkettigen Allyl- oder Methallylestern
- d9) Crotonsäure-Copolymere mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Ethylen, Vinylbenzol, Vinylmethylether, Acrylamid und deren wasserlöslicher Salze

d10) Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylestern einer gesättigten aliphatischen in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure

e) wasserlöslichen kationischen Polymeren aus der Gruppe der

- e1) quaternierten Cellulose-Derivate
- e2) Polysiloxane mit quaternären Gruppen
- e3) kationischen Guar-Derivate
- e4) polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure
- e5) Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats
- e6) Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliniumchlorid-Copolymer
- e7) quaternierter Polyvinylalkohol
- e8) unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegeben Polymere.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Lösung eines oder mehrerer Polymere aus den Gruppen a) bis e) auf die Formkörper aufgesprüht wird, wobei die wäßrige Lösung, jeweils bezogen auf die Lösung, 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 4 bis 10 Gew.-% Polymer(e) aus den Gruppen a) bis e), optional bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% und insbesondere unter 5 Gew.-% eines oder mehrerer mit Wasser mischbarer Lösungsmittel sowie als Rest Wasser, enthält.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Dispersion eines oder mehrere Polyurethane, die zusätzlich eines oder mehrere gelöste Polymere aus den Gruppen a) bis e) enthält, auf die Formkörper aufgesprüht wird, wobei die Dispersion, jeweils bezogen auf die Dispersion, 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 4 bis 10 Gew.-% Polyurethan(e), 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 4 bis 10 Gew.-% Polymer(e) aus den Gruppen a) bis e), optional bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise bis zu

10 Gew.-% und insbesondere unter 5 Gew.-% eines oder mehrerer mit Wasser mischbarer Lösungsmittel sowie als Rest Wasser, enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung bzw. Dispersion eines oder mehrerer Polymere aus den Gruppen a) bis e) in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch aus der Gruppe Wasser, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, n-Heptan und deren Mischungen mit Hilfe von inerten Treibmitteln aus der Gruppe Stickstoff, Distickstoffoxid, Propan, Butan, Dimethylether und deren Mischungen auf die Formkörper aufgesprüht wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung bzw. Dispersion folgende Zusammensetzung aufweist:
 - iv) 30 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 90 Gew.-% und insbesondere 50 bis 85 Gew.-% Ethanol, Propanol, iso-Propanol, n-Heptan oder deren Mischungen,
 - v) 0 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15 und insbesondere 2 bis 10 Gew.-% Wasser,
 - vi) 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 25 und insbesondere 3 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Polymere aus den Gruppen a) bis e).
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die betreffende Lösung und/oder Dispersion über eine Düse auf die Formkörper aufgebracht wird, wobei die mittlere Tröpfchengröße im Sprühnebel weniger als 100 µm, vorzugsweise weniger als 50 µm und insbesondere weniger als 35 µm, beträgt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der zu beschichtende Formkörper durch Verpressen eines teilchenförmigen Vorgemischs erhalten wird, das tensidhaltige(s) Granulat(e) enthält und ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere mindestens 700 g/l aufweist.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das tensidhaltige Granulat Teilchengrößen zwischen 100 und 2000 µm, vorzugsweise zwischen 200 und 1800

µm, besonders bevorzugt zwischen 400 und 1600 µm und insbesondere zwischen 600 und 1400µm, aufweist.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß das tensidhaltige Granulat anionische und/oder nichtionische Tenside sowie Gerüststoffe enthält und Gesamt-Tensidgehalte von mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 20 Gew.-% und insbesondere mindestens 25 Gew.-%, aufweist.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das teilchenförmige Vorgemisch zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Desintegrationshilfsmittel, Enzyme, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümräger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthält.
17. Verwendung von Polymeren oder Polymergemischen zur Beschichtung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, wobei das Polymer bzw. mindestens 50 Gew.-% des Polymergemisches ausgewählt ist aus
 - a) wasserlöslichen nichtionischen Polymeren aus der Gruppe der
 - a1) Polyvinylpyrrolidone,
 - a2) Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere,
 - a3) Celluloseether
 - b) wasserlöslichen amphoteren Polymeren aus der Gruppe der
 - b1) Alkylacrylamid/Acrysäure-Copolymere
 - b2) Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere
 - b3) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere
 - b4) Alkylacrylamid/Acrysäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrysäure -Copolymere

- b5) Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure Copolymere
- b6) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere
- b7) Alkylacrylamid/Alkymethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere
- b8) Copolymere aus
 - b8i) ungesättigten Carbonsäuren
 - b8ii) kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren
 - b8iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

c) wasserlöslichen zwitterionischen Polymeren aus der Gruppe der

- c1) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrysäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
- c2) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
- c3) Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere

d) wasserlöslichen anionischen Polymeren aus der Gruppe der

- d1) Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere
- d2) Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere
- d3) Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.Butylacrylamid-Terpolymere
- d4) Ppropfpolymere aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polykalkylenglycolen
- d5) gepropften und vernetzten Copolymere aus der Copolymerisation von
 - d5i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
 - d5ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
 - d5iii) von Polyethylenglycol und
 - d5iv) einem Vernetzter

- d6) durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltenen Copolymere:
- d6i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
- d6ii) ungesättigte Carbonsäuren,
- d6iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe d6ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C₈₋₁₈-Alkohols
- d7) Terpolymere aus Crotonsäure, Vinylacetat und einem Allyl- oder Methallylester
- d8) Tetra- und Pentapolymere aus
- d8i) Crotonsäure oder Allyloxyessigsäure
- d8ii) Vinylacetat oder Vinylpropionat
- d8iii) verzweigten Allyl- oder Methallylestern
- d8iv) Vinylethern, Vinylestern oder geradkettigen Allyl- oder Methallylestern
- d9) Crotonsäure-Copolymere mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Ethylen, Vinylbenzol, Vinylmethylether, Acrylamid und deren wasserlöslicher Salze
- d10) Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylestern einer gesättigten aliphatischen in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure
- e) wasserlöslichen kationischen Polymeren aus der Gruppe der
- e1) quaternierten Cellulose-Derivate
- e2) Polysiloxane mit quaternären Gruppen
- e3) kationischen Guar-Derivate
- e4) polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure

- e5) Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats
- e6) Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliniumchlorid-Copolymere
- e7) quaternierter Polyvinylalkohol
- e8) unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegeben Polymere.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. national Application No
PCT/EP 00/03662

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11D17/00 C11D3/37 C11D3/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 716 144 A (UNILEVER) 12 June 1996 (1996-06-12) cited in the application page 7, line 25 - line 40; claims	1,5-7,17
X	GB 1 013 686 A (SHAWINIGAN RESINS CORP.) 15 December 1965 (1965-12-15) page 2, line 5 -page 3, line 3; claims	1,3,7, 16,17
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199824 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1998-267430 XP002148245 & JP 10 088199 A (KAO CORP), 7 April 1998 (1998-04-07) abstract	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

22 September 2000

04/10/2000

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gritter, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/03662

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 582 (C-1123), 22 October 1993 (1993-10-22) & JP 05 171198 A (LION CORP), 9 July 1993 (1993-07-09) abstract	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/03662

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0716144	A	12-06-1996	US	5916866 A		29-06-1999
GB 1013686	A		BE	617018 A		
			CA	689322 A		
			CH	425054 A		
			FR	1321190 A		07-06-1963
JP 10088199	A	07-04-1998		NONE		
JP 05171198	A	09-07-1993		NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

tr. nationales Altenzeichen

PCT/EP 00/03662

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C11D17/00 C11D3/37 C11D3/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 716 144 A (UNILEVER) 12. Juni 1996 (1996-06-12) in der Anmeldung erwähnt Seite 7, Zeile 25 - Zeile 40; Ansprüche	1,5-7,17
X	GB 1 013 686 A (SHAWINIGAN RESINS CORP.) 15. Dezember 1965 (1965-12-15) Seite 2, Zeile 5 -Seite 3, Zeile 3; Ansprüche	1,3,7, 16,17
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199824 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1998-267430 XP002148245 & JP 10 088199 A (KAO CORP), 7. April 1998 (1998-04-07) Zusammenfassung	1

-/-

<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
-------------------------------------	---	--

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipie oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
22. September 2000	04/10/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Grittern, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03662

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 582 (C-1123), 22. Oktober 1993 (1993-10-22) & JP 05 171198 A (LION CORP), 9. Juli 1993 (1993-07-09) Zusammenfassung _____	1

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 00/03662

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0716144 A	12-06-1996	US 5916866 A	29-06-1999
GB 1013686 A		BE 617018 A CA 689322 A CH 425054 A FR 1321190 A	07-06-1963
JP 10088199 A	07-04-1998	KEINE	
JP 05171198 A	09-07-1993	KEINE	

